

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-186744
(43)Date of publication of application : 02.08.1988

(51)Int.CI. C08J 5/24
B29B 11/16
B32B 27/04
// B29K105:32

(21)Application number : 62-015915 (71)Applicant : SHOWA HIGHPOLYMER CO LTD
(22)Date of filing : 28.01.1987 (72)Inventor : KADOTA TOSHIHIKO
YAMADA KUNIYOSHI
HANYUDA TOSHIAKI
YAMAGUCHI KANEYA

(54) PHOTOCURABLE FIBER-REINFORCED PLASTIC PREPREG SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title sheet which can give a cured layer surface excellent in smoothness and appearance and excels in surface restoration, reinforcement, corrosion inhibition and easy applicability, by laminating a light-transmitting sheet on either surface of a specified photocurable fiber-reinforced plastic prepreg sheet.

CONSTITUTION: A photocurable fiber-reinforced plastic prepreg sheet (A) is obtained by impregnating a 0.1W5mm-thick fibrous base of, e.g., glass fiber, polyamide fiber or aramid fiber with a photocurable resin composition (a) obtained by adding a photoinitiator (e.g., benzoin ether) to a photocurable resin such as an unsaturated polyester resin, a vinyl ester resin or an acrylated urethane resin. A 5W50μ-thick light-transmitting sheet (B) comprising a polyester, a polyamide, PVA, a fluororesin or the like is laminated on one surface of component A.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japanese Patent Office

(54) PHOTOCURABLE FIBER-REINFORCED PLASTIC PREPREG SHEET

(11) 63-186744 (A) (43) 2.8.1988 (19) JP

(21) Appl. No. 62-15915 (22) 28.1.1987

(71) SHOWA HIGHPOLYMER CO LTD (72) TOSHIHIKO KADOTA(3)

(51) Int. Cl. C08J5/24, B29B11/16, B32B27/04// B29K105:32

PURPOSE: To obtain the title sheet which can give a cured layer surface excellent in smoothness and appearance and excels in surface restoration, reinforcement, corrosion inhibition and easy applicability, by laminating a light-transmitting sheet on either surface of a specified photocurable fiber-reinforced plastic prepreg sheet.

CONSTITUTION: A photocurable fiber-reinforced plastic prepreg sheet (A) is obtained by impregnating a 0.1~5mm-thick fibrous base of, e.g., glass fiber, polyamide fiber or aramid fiber with a photocurable resin composition (a) obtained by adding a photoinitiator (e.g., benzoin ether) to a photocurable resin such as an unsaturated polyester resin, a vinyl ester resin or an acrylated urethane resin. A 5~50 μ -thick light-transmitting sheet (B) comprising a polyester, a polyamide, PVA, a fluororesin or the like is laminated on one surface of component A.

(54) FLAME-RETARDING PHENOLIC RESIN LAMINATE

(11) 63-186745 (A) (43) 2.8.1988 (19) JP

(21) Appl. No. 62-16279 (22) 28.1.1987

(71) SUMITOMO BAKELITE CO LTD (72) HIDEYUKI NAKASE

(51) Int. Cl. C08J5/24, B32B27/04

PURPOSE: To obtain the title laminate excellent in punching quality, water resistance and dimensional stability, by arranging phenolic resin-impregnated cellulosic fiber base prepgs as surface layers, arranging a phenolic resin-impregnated Al(OH)_3 /cellulosic fiber base prep as an intermediate layer and laminate-molding the assemblage by application of heat and pressure.

CONSTITUTION: Cellulosic fiber base prepgs (A) prepared by impregnating cellulosic fiber bases (b) such as kraft paper or linter paper with a mixture (a) comprising a novolak, resol or oil-modified phenolic resin and, optionally, a flame retardant, a coupling agent, a pigment, a dye, an inorganic filler, etc. are arranged as surface layers, and an Al(OH)_3 /cellulosic fiber base prep (B) prepared by impregnating a base formed by making a mixture of 30~85wt.% Al(OH)_3 of a gibbsite crystalline structure and an average particle diameter $\leq 20\mu$ and 70~15wt.% cellulosic fiber into paper with component (a) is arranged as an intermediate layer, and the assemblage is laminate-molded by application of heat and pressure.

(54) ABRASION-RESISTANT RUBBER COMPOSITION

(11) 63-186746 (A) (43) 2.8.1988 (19) JP

(21) Appl. No. 62-16296 (22) 28.1.1987

(71) BRIDGESTONE CORP (72) AKIHIKO MATSUKA(1)

(51) Int. Cl. C08L7/00, C08K3/04, C08L9/00

PURPOSE: To make it possible to form a highly abrasion-resistant rubber composition free from lowering in the workability due to viscosity increase, by adding an SAF carbon black of specified property requirements to a natural rubber and/or a diene synthetic rubber.

CONSTITUTION: A carbon black satisfying all of the following property requirements: (i) $\text{N}_2\text{SA} \geq 145\text{m}^2/\text{g}$ (wherein N_2SA : nitrogen adsorption specific surface area), (ii) $\text{N}_2\text{SA}/\text{IA} \leq 1.10$ (wherein IA: iodine adsorption specific surface area), (iii) $\text{AREA} - (0.08\text{N}_2\text{SA} + 22.9) \geq 0$ (wherein AREA: microscopically determined projection area), (iv) $\text{N}_2\text{SA} \cdot \text{CTAB} \leq 15$ (wherein CTAB: cetyl-trimethylammonium bromide specific surface area) and (v) $\text{DBP-24M4DBP} \leq 10 \text{ ml/100g}$ (wherein DBP: dibutyl phthalate absorption) is added to a natural rubber and/or a diene synthetic rubber. It is preferable that the amount of this carbon black is in the range of 40~120pts.wt. per 100pts.wt. rubber.

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-186744

| | | | |
|------------------|------|--------------------------|----------------------|
| ⑫ Int.CI. 4 | 識別記号 | 序内整理番号 | ⑬ 公開 昭和63年(1988)8月2日 |
| C 08 J 5/24 | | 7206-4F | |
| B 29 B 11/16 | | 7206-4F | |
| B 32 B 27/04 | | Z-6762-4F | |
| // B 29 K 105:32 | | 4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁) | |

⑭ 発明の名称 光硬化性繊維強化プラスチックプリプレグシート

⑮ 特願 昭62-15915

⑯ 出願 昭62(1987)1月28日

| | |
|-----------------|----------------------------|
| ⑰ 発明者 門田 俊彦 | 群馬県伊勢崎市堀口町110 |
| ⑰ 発明者 山田 訓義 | 群馬県前橋市元総社町151-2 |
| ⑰ 発明者 羽入田 利明 | 神奈川県横浜市磯子区上中里町1028-17-1722 |
| ⑰ 発明者 山口 金哉 | 東京都三鷹市井口346 |
| ⑰ 出願人 昭和高分子株式会社 | 東京都千代田区神田錦町3丁目20番地 |
| ⑰ 代理人 弁理士 菊地 精一 | |

明細書

1. 発明の名称

光硬化性繊維強化プラスチックプリプレグシート

2. 特許請求の範囲

繊維質基材に光硬化性樹脂を含浸して得られる光硬化性繊維強化プラスチックプリプレグシートの片面に、透光性のシートを積層してなる光硬化性繊維強化プラスチックプリプレグシート。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は片面に透光性のシートを積層した光硬化性繊維強化プラスチックプリプレグシート(以下光硬化性プリプレグシートという)に関し、その取扱いの容易さと硬化した成形体層の優れた性能の故に、各種の鋼製、コンクリート製およびプラスチック製の配管物、各種構築用部材の補修、補強、あるいは防食用ライニング材として、自動車、船舶の補修や屋根、タンクの防水用として、またサーフボード、ポート等の補修用として、さ

らに紫外線ランプ等人工光照射装置の改良によって、地下、トンネルあるいは建物内の配管類の補修・補強用に、さらに家庭や学校等の諸施設の備品修理という民生用途に大きな市場が見込まれている。

[従来の技術]

上述の如く、光硬化性プリプレグシートは応用範囲が広く、このうちで、建築、土木用のいわゆるライニング施工用には、従来法によるFRPライニング層と同程度の機械的強度、耐食性、電気特性等の性能が出ることをもって十分期待に応えるものであるが、一方、レジャー用品、スポーツ用品、遊具、家具、家庭用品等の製作および補修用、あるいは建物内部の補修用には、硬化物表面が平滑とならないため美観上さらに後仕上げ塗装を必要とするし、また、より高度の塗装をする場合の直接下地としては不適であった。

[発明が解決しようとする問題点]

従来の光硬化性プリプレグシートの硬化物の表面が平滑でないのは、一般に手積法のごときFRP

の無圧成形で見られる現象であって、周知のように、この現象は、硬化反応に伴なう材料の収縮による変形が自由表面で不均一に発現したものである。この現象を緩和するには、硬化性材料が硬化反応を終了するまでの間、表面に硬い平滑面を有する板を接して、できうれば加圧する方法が知られている。ただし、光硬化性の材料では、表面に接する板が光透化性である必要がある。

光硬化性プリプレグの場合も同様にして、プリプレグを施工後、適当なガラス(無機および有機)板またはシートを用いて硬化物表面の平滑化は達成できる。しかしながら、施工時に常に専用のガラス製品を準備しなければならないので不便であり、汎用性が制限される欠陥があった。

〔問題点を解決する手段〕

上述の問題につき、本発明者らは、あらかじめ透光性のシート材料を光硬化性プリプレグシートに積層しておけば、施工にあたって透光性材料を外側にしてプリプレグを基材に張りつけたままで光硬化を行なえると考えて本発明にいたった。

組成物をガラス繊維のごときプラスチック補強用繊維質基材に含浸して得られる光硬化性プリプレグのシートの片面に飽和ポリエステルシートのごとき透明な透光性のシートを積層した新規なプリプレグシートである。

本発明で使用可能な光硬化性樹脂としては、光硬化性であれば何れでもよいが、市場における入手の容易さ、硬化性、経済性などを考慮して、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂(エポキシアクリレート)、アクリル化ウレタン樹脂及びそれらの変性樹脂が好適である。光硬化性樹脂は1種または2種以上の混合物の形態で使用できることは勿論である。

本発明において使用される光開始剤としては、紫外外部から可視部の領域の特定波長の光によって分解してラジカルを発生するベンゾインエーテル、アセトフェノン、ベンゾフェノン、チオキサントン、ケタール、オニクム塩などの少くとも1種が用いられる。また場合により、アミン等の助触媒を併用することも可能である。光硬化性プリプレ

すなわち、本発明の光硬化性プリプレグシートは、繊維質基材に光硬化性樹脂を含浸して得られる光硬化性繊維強化プラスチックプリプレグシートの片面に、透光性のシートを積層してなることを特徴とするものである。

〔作用〕

本発明は、光硬化性プリプレグのシートと光透化性のシートの積層した複合体を特定したものであって、その構成体の材質や形状によって制限を受けるものでない。また複合体としての形態も、一定厚の2次元体(シート状または板状)であること以外、面積、長さ、幅あるいは平面形状の制限も有しない。

しかしながら、本発明をより深く理解するのを助けるため、本発明品を製造、取り扱いおよび性能の各面からみた場合の好ましい条件を中心に以下に詳述する。

本発明の光硬化性プリプレグシートは、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂等の光硬化性樹脂に光開始剤を配合してなる光硬化性樹脂

シートの硬化速度は、上記光開始剤の種類と量を変えることによって任意に調節される。

本発明の光硬化性プリプレグシートは、光硬化性樹脂に光開始剤及び必要に応じ粘度調節剤、湿润剤、脱泡剤、充填剤などを配合した液状または低融点の光硬化性樹脂組成物を、適当な方法で、繊維質基材にシート状に含浸され、柔軟性や粘着性などが調節されて、一定形状のプリプレグシートが製造される。

繊維質基材としては、シート状のプリプレグの製造の容易さからマット、布あるいは柔軟質紙の形態のものが好適であり、その種類としてはガラス繊維、ポリアミド繊維、アラミッド繊維などの有機繊維、炭素繊維などが、柔軟性と補強性の点から好適である。プリプレグシートは取り扱いの容易さ、硬化性などを考慮して0.1~5mm、好適には0.2~2mm程度の厚みが好適であるが、勿論この範囲に限定されるものではない。

本発明で使用する透光性のシートとしては、表面平滑化のためには硬質であるが、プリプレグの

変形に追随するためにはある程度のフレキシブルであるものが好ましく、さらにはプリプレグの成分と化学的作用のないもの、また硬化が終了した時硬化物から適度の剥離性をもつものが好ましい。ただし剥離性に関しては硬化後、透光性シートを美観のため、また保護層としてそのまま残す場合もあるので、剥離性が高いほど好適であるというのではない。

透光性シートは光開始剤に感応する波長の光の吸収の比較的少ない材質で、硬質シートに属するがフレキシブルである点から、ポリエスチル、ポリアミド、ポリビニルアルコールおよび弗素系樹脂系の厚さ5~50μ、好ましくは10~30μのフィルムが好適である。薄すぎると柔軟性が増して、プリプレグ硬化物の表面平滑性を得にくく、また厚すぎると一般に光の吸光度が増してプリプレグの硬化性を低下させ、また剛さが増してプリプレグシートへの追随性が悪くなる。

プリプレグシートと透光性シートの積層は、プリプレグシート製造時に同時にを行うことができ、

〔実施例〕

以下、実施例によって本発明をさらに詳述するが、本発明は光硬化性繊維強化プラスチックのシート状プリプレグの使用について特定するものであって、具体例として記したプリプレグの製造法およびその使用にあたっての被覆法や硬化法の個別の手法に限定されるものではない。

〈実施例1〉

ビニルエスチル樹脂(エピビス型エポキシアクリレート樹脂:リポキシ^⑥ R802、昭和高分子製)100部に対して無水フタル酸7.2部を混合し、100~110℃で90分反応させた。この変性ビニルエスチル樹脂(約45%のステレンとの混合液体)100部に光開始剤、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパノン(ダロキュア^⑥ 1173、メルク製)を1部、増粘剤として酸化マグネシウム(マグミック^⑥、協和化学工業製)1部を添加し、この配合物をインテンシブミキサーで減圧攪拌混合して、粘度(B-型粘度計)15ポアズの液状樹脂混合物を得た。

特別の技術を要しない。テープにする等の形状調製も付加的な工程は特に必要としない。

本発明の光硬化性プリプレグシートは自然光または人工光を照射して硬化されるが、自然光とは一般に太陽光をさすので屋外の日照場所での使用が該当し、また人工光とは特に紫外部から可視部にわたる領域で特性波長の光を発する装置から照射される光である。一般に光化学用高圧水銀灯と総称される装置が有効に利用できる。

本発明の光硬化性プリプレグシートは、金属、コンクリート、木材、プラスチック・ゴム等あらゆる材料の表面に密着させ、または適当な下地処理剤を介して密着させ、自然光あるいは人工光を表面の透光性シートの上から照射することにより、プリプレグを硬化させ、強固で、かつ表面が平滑なるFRP層を容易に形成させることが可能になった。すなわち本発明はプリプレグの本来もつ補強、補修、防食の迅速かつ簡易施工性に加え、美観修復性を提供することが可能になった。

小型の含浸機上を移動する幅500mmの剥離シート(ペイナシート^⑥ 80XT、藤森工業製)上にナイフコーナーで幅450mmに上記液状樹脂混合物を均一厚さに塗布し、この層の上にガラスチョップドストランドマット(旭ファイバーグラス製CM305)をのせ、含浸ロールによる含浸を行なった後、含浸機の下流で積層物の上にポリエスチルフィルム(ルミラー^⑥ S-10、25μ厚、東レ製)をのせて巻取機により剥離シートを外側、ポリエスチルフィルムを内側にして紙管に巻き取った。紙管などとアルミラミネートクラフト紙で密封包装して、熟成、増粘し、スライサーで幅10mmのテープ状に裁断してプリキ製の缶に収納した。プリプレグ正味の厚さは約0.6mmで柔軟で適度の粘着性を有するものであった。(これをテープ1と呼ぶ)。

〈実施例2〉

実施例1のガラスチョップドストランドマットをガラスクロス(グラスロンクロス^⑥ MS 180、旭ファイバーグラス製)に代えた以外はすべて実施

例1と同様の方法でビニルエステル樹脂の複合プリプレグシートを作成した。このプリプレグ正味の厚さは約0.4mmであった。(これをテープ2と呼ぶ)。

〔実施例3〕

不飽和ポリエステル樹脂(リゴラック®M411、昭和高分子製)100部に光開始剤、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン(ダロキュー®1173、メルク製)を1部、増粘剤、酸化マグネシウム(マグミック®、協和化学工業製)を0.5部添加し、この混合物をインテンシブミキサーで減圧攪拌混合して、粘度20ボウズの液状樹脂混合物を得た。

この混合物を実施例1と同様の方法で含浸機により不飽和ポリエステル樹脂の複合プリプレグシートを作成した。(これをテープ3と呼ぶ)

〔応用例1〕

約20mm角の鋼板表面を紙やすりで研磨した後光硬化性のプライマー(リボキシVS®200、昭和高分子製)を塗布した上に、5mm角に切り取った

〔応用例3〕

表面に絵模様のあるFRP製の板(約30mm角に切り取り)に応用例1と同じ方法でプリプレグを貼りつけ硬化した。強固な補強層が形成されかつ美観の低下がある程度防げた。

〔効果〕

本発明は片面に透光性シートを積層した光硬化性プリプレグシートを用いることにより、様々な部材に対して光硬化性プリプレグシートが本来もつ表面補修、補強、防食性能に加え、プリプレグ硬化層の表面の平滑化、美観化が何ら付加的な操作を必要とせずに実現できる。これにより、光硬化性プリプレグが、家具、内装、スポーツ・レジャー部品等、民生用途により広く使用されることが期待される。

特許出願人 昭和高分子株式会社
代理人 弁理士 菊地精一

テープ1、2、および3をそれぞれ剥離シートを剥ぎ取ってプリプレグ面を接し、表面にポリエステルフィルムをかけたままの手の平で圧着した。そのままの状態で屋外で直射日光に曝した(10月下旬、正午、場所群馬県)。いずれも約10分で硬化した。ポリエステルフィルムを剥ぎ取った後のプリプレグの表面は平滑であった。プリプレグの基板への接着力はアドヒジョンテスター(エルコメーター社製)による接着強度で20kg/cm²相当であった。

〔応用例2〕

表面ワニス処理木製壁板の表面に、プライマー(リボキシ®Y-802、昭和高分子)を塗布し、硬化後に応用例1と同様にテープ1、2、および3を貼りつけた。このものの上方から高圧水銀灯(アイグラフィックス社製、UE-011-203)で光照射した。約30秒で硬化した後、表面のポリエステルフィルムを通して基材の木目が鮮明に見え、ポリエステルフィルムを剥ぎ取っても同様であった。